

ABSTRACT

The nitrification-denitrification process has been considered as a conventional method for nitrogen removal in municipal wastewater treatment plants (WWTPs). That process requires a lot of energy for aeration (nitrification) and organic carbon source (denitrification). The alternative process, called deammonification, is more sustainable and consists of two steps: partial nitrification and anaerobic ammonia oxidation (anammox). The aeration strategy is important in deammonification for both mainstream conditions (influent ammonia $< 100 \text{ mg NH}_4\text{-N L}^{-1}$, low temperature and C/N ratio) and sidestream conditions (influent ammonia $\approx 1000 \text{ mg NH}_4\text{-N L}^{-1}$, high temperature, and low C/N ratio). The general aim of this research was focused on investigation of deammonification in a granular sequencing batch reactor (SBR). Furthermore, specific objectives of the experiments were set to determine the effect of aeration conditions, $\text{NH}_4\text{-N}$ loading conditions and other factors i.e. temperature and C/N ratio influencing the deammonification performance in the SBR. The experiments were carried out under laboratory conditions in a 10 L reactor treating synthetic reject water ($\approx 60\text{-}1000 \text{ mg NH}_4\text{-N L}^{-1}$). The reactor was stably operated for 596 days. During the acclimation period, the $\text{NH}_4\text{-N}$ loading rate was ranging from 120 to 240 mg N (L d)^{-1}). The intermittent aeration rather than continuous aeration favored the start up of the deammonification reactor, including the improved nitrogen removal performance (31% vs. 17%). Although continuous aeration favored the ammonia oxidizing bacteria (AOB) activity (ammonia utilization rate, $\text{AUR} = 13 \text{ mg N (gvss h)}^{-1}$), the overall performance suffered from the high $\text{NO}_3\text{-N}$ production (nitrate production rate, $\text{NPR} = 8.4 \text{ mg N (gvss h)}^{-1}$). For comparison, the combination of a higher aeration frequency and a relatively low dissolved oxygen (DO) set-point ($0.5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) could simultaneously ensure AOB and anaerobic AOB (AnAOB) activities and nitrite oxidizing bacteria (NOB) suppression ($\text{NPR} = 2.1 \text{ mg N (gvss h)}^{-1}$). A higher aeration frequency (22/8 min off/on) also enhanced N_2O mitigation while suppressing the NOB activity in comparison with a lower aeration frequency (45/15 min off/on). When the influent $\text{NH}_4\text{-N}$ loading rate was elevated ($360\text{-}432 \text{ mg N (L d)}^{-1}$), the increased DO set point from 0.4 to $1.5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ at a fixed R ratio off/on (12/3 min) could cause the increase in both AUR and NPR. The operational failure of the reactor at both lower ($< 0.7 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) and higher ($> 0.7 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) DO set points could be attributed to either an insufficient $\text{NO}_2\text{-N}$ supply by AOB for the anammox process or NOB out-selection over AOB. When the R ratio was increasing from 2 to 5 at the fixed DO set point of $0.7 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, both AUR and NPR were decreasing and a

stronger negative effect was exerted on the NOB activity until reaching the optimal value of 4 (20/5 min off/on). However, with the fixed R ratio of 4, a higher aeration frequency (12/3 min off/on) and a lower aeration frequency (20/5 min off/on), the removal efficiencies were comparable in terms of the TN removal efficiency (78% vs. 77%). Too small or too large R ratios could deteriorate the TN removal efficiency, which could be attributed to either inadequate inhibition of the NOB activity (for too small ratio $R = 2$) or lack of the AOB activity (for too large ratio $R = 5$). When the influent $\text{NH}_4\text{-N}$ loading rate was elevated (1080-1290 mg N (L d)^{-1}) with the acclimated biomass, the most efficient aeration strategy for maximizing of the nitrogen removal efficiency and minimizing of the N_2O concentration was the intermittent aeration mode (6/3 min off/on) at the DO set point $0.7 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. Under those conditions, the TN removal efficiency was still high (74%), but the maximum N_2O concentration was low (0.3 mg N L^{-1}). These results suggest that the R ratio should be optimized at different aeration frequencies. With the decreasing temperatures from 30 to 11.5°C and gradually decreasing influent $\text{NH}_4\text{-N}$ loading rate (from 1040 to $90 \text{ mg N (L d)}^{-1}$), the optimum activity for AOB and AnAOB ($\text{AUR} \approx 13 \text{ mg N (gvss h)}^{-1}$) was achieved in the range $26\text{-}30^\circ\text{C}$, with the sufficient NOB suppression ($\text{NPR} \approx 0.9 \text{ mg N (gvss h)}^{-1}$). Prolonging the non-aerated phase duration ($R = 4\text{-}8$) helped maintain a high TN removal efficiency ($\sim 75\%$) when decreasing the temperature from 22 to 16°C . Moreover, when the temperature decreased from 14 to 12°C , further extending the non-aerate phase duration ($R \geq 9$) helped recover the TN removal efficiency from 49 to 67%. This could be explained by the lower activity of AnAOB at lower temperatures and thus a longer non-aerated period was needed to ensure the consumption of $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_2\text{-N}$ by the anammox process. The TN removal efficiency dropped to only 2% at the temperature 11.5°C . Therefore, at such low temperatures, even small fluctuations can negatively affect the process performance. When the influent C/N ratio increased from 1 to 2, both TN and COD removal efficiencies increased from 75% to 81%, and 60% to 76%, respectively, although a decrease in the AUR value was observed. At a higher C/N ratio = 3, the reactor performance deteriorated (TN removal efficiency of 15%). However, decreasing the R ratio from 3 to 2 helped recover the TN removal performance (91%). Further decreasing the R ratio to 1 (3/3 min off/on) would cause significant $\text{NO}_3\text{-N}$ accumulation (19%) due to the insufficient heterotrophic activities. In general, it is possible to recover the deammonification performance at the increased C/N ratios by decreasing the R ratio to an appropriate value.

STRESZCZENIE

Proces nitryfikacji-denitryfikacji jest tradycyjną, powszechnie stosowaną metodę usuwania azotu w komunalnych oczyszczalniach ścieków. Jednak proces ten wymaga dużej ilości energii do napowietrzania (nitryfikacja) oraz źródła węgla organicznego (denitryfikacja). Alternatywny proces usuwania azotu, zwany deamonifikacją, składa się z dwóch etapów: częściowej nitrytacji i beztlenowego utleniania amoniaku (anammox). W procesie deamonifikacji szczególnie ważny jest sposób napowietrzania. Dotyczy to zarówno głównego ciągu oczyszczania ścieków (stężenie amoniaku w dopływie $<100 \text{ mg NH}_4\text{-N L}^{-1}$, niska temperatura i stosunek C/N), jak również ciągu bocznego (stężenie amoniaku w dopływie $\approx 1000 \text{ mg NH}_4\text{-N L}^{-1}$, wysoka temperatura i niski stosunek C/N). Ogólnym celem badań było zbadanie przebiegu procesu deamonifikacji w reaktorze sekwencyjnym (ang. SBR). Wyznaczone cele szczegółowe obejmowały określenie wpływu następujących czynników: warunków napowietrzania, obciążenia ładunkiem $\text{NH}_4\text{-N}$, temperatury oraz proporcji C/N. Badania przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych w 10-litrowym reaktorze do oczyszczania syntetycznych odcieków zawierających amoniak w ilości $60\text{-}1000 \text{ mg NH}_4\text{-N L}^{-1}$. W trakcie prowadzonych badań, reaktor pracował stabilnie przez okres 596 dni. W okresie aklimatyzacji, obciążenie reaktora ładunkiem $\text{NH}_4\text{-N}$ wahało się w granicach $120\text{-}240 \text{ mgN (Ld)}^{-1}$. W trakcie rozruchu reaktora, naprzemienny sposób napowietrzania (włącz./wyłącz.) charakteryzował się wyższą efektywnością usuwania azotu niż ciągły sposób napowietrzania (31% vs. 17%). Szybkość utleniania amoniaku (AUR) wynosiła $13 \text{ mg N (g}_{\text{VSS}} \text{ h)}^{-1}$, jednak ogólna wydajność procesu deamonifikacji była niższa z uwagi na wysoką szybkość produkcji azotanów (NPR), wynoszącą $8,4 \text{ mg N (g}_{\text{VSS}} \text{ h)}^{-1}$. Dla porównania, wyższa częstotliwość napowietrzania i stosunkowo niskie stężenie tlenu ($0,5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) zapewniały wysoką aktywność bakterii nitryfikacyjnych utleniających amoniak (AOB) oraz bakterii anammox (AnAOB), a jednocześnie hamowanie aktywności bakterii utleniających azotyny (NOB) ($\text{NPR} = 2,1 \text{ mg N (g}_{\text{VSS}} \text{ h)}^{-1}$). W porównaniu do cyklu naprzemiennego napowietrzania (45/15 min wyłącz./włącz.), krótszy cykl przy proporcji wyłącz./włącz. 22/8 min sprzyjał redukcji podtlenu azotu (N_2O) oraz hamowaniu aktywności NOB. Wraz ze zwiększeniem obciążenia reaktora ładunkiem $\text{NH}_4\text{-N}$ do wartości w przedziale $360\text{-}432 \text{ mg N (L d)}^{-1}$, podniesiono równocześnie wartość zadaną stężenia tlenu (DO) w reaktorze z $0,4$ do $1,5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ przy stałej proporcji wyłącz./włącz. (12/3 min). To działanie spowodowało wzrost wartości AUR i NPR. Gorsze efekty pracy reaktora zarówno przy niższych ($<0,7 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), jak i wyższych ($>0,7 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) zadanych

wartościach DO, mogły być związane z niewystarczającą produkcją $\text{NO}_2\text{-N}$ przez AOB dla procesu anammox, bądź też konkurencją pomiędzy NOB i AOB. Gdy zwiększano stopniowo proporcję R z 2 do 5, przy ustalonej wartości zadanej $\text{DO} = 0,7 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, wywierało to korzystny wpływ na zmniejszenie aktywności NOB, aż do osiągnięcia wartości najniższej przy $R = 4$ (20/5 min wyłącz./włącz.). Jednak przy stałej proporcji $R = 4$, zastosowanie wyższej częstotliwości napowietrzania (12/3 min wyłącz./włącz.) i niższej częstotliwości napowietrzania (20/5 min wyłącz./włącz.) skutkowało porównywalnymi wynikami pod względem efektywności usuwania azotu (78% vs. 77%). Zbyt niska lub zbyt wysoka proporcja R może pogorszyć skuteczność usuwania azotu. Może być to związane z niewystarczającą inhibicją aktywności NOB (dla zbyt niskiej proporcji $R = 2$), albo brakiem aktywności AOB (dla zbyt wysokiej proporcji $R = 5$). Gdy osad był już zaadaptowany do ścieków syntetycznych, a ładunek $\text{NH}_4\text{-N}$ był wysoki ($1080\text{-}1290 \text{ mg N (L d)}^{-1}$), najbardziej wydajnym sposobem napowietrzania, pod kątem zwiększenia efektywności usuwania azotu i zmniejszenia stężenia N_2O , było napowietrzanie naprzemienne (6/3 min wyłącz./włącz) przy nastawie $\text{DO} 0,7 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. W tych warunkach skuteczność usuwania azotu była nadal wysoka (74%), ale maksymalne stężenie N_2O było niskie ($0,3 \text{ mg N L}^{-1}$). Wyniki te sugerują, że proporcja R powinna być dobierana w zależności od częstotliwości napowietrzania. Przy spadku temperatury z 30 do $11,5^\circ\text{C}$ i stopniowym zmniejszeniu obciążenia ładunkiem $\text{NH}_4\text{-N}$ z 1040 do $90 \text{ mg N (L d)}^{-1}$, najwyższą aktywność AOB i bakterii anammox ($\text{AUR} \approx 13 \text{ mg N (gvss h)}^{-1}$) osiągnięto w zakresie temperatur $26\text{-}30^\circ\text{C}$, jednocześnie przy znaczącym hamowaniu aktywności NOB ($\text{NPR} \approx 0,9 \text{ mg N (gvss h)}^{-1}$). Wydłużenie czasu fazy mieszania ($R = 4\text{-}8$) pozwoliło na utrzymanie wysokiej efektywności usuwania azotu ($\sim 75\%$) przy spadku temperatury z 22 do 16°C . Gdy temperatura spadła z 14 do 12°C , dalsze wydłużenie czasu fazy mieszania ($R \geq 9$) spowodowało ponowny wzrost efektywności usuwania azotu z 49 do 67% . Dłuższy owas mieszania kompensował spadek aktywności bakterii anammox w niższych temperaturach. W temperaturze $11,5^\circ\text{C}$, efektywność usuwania azotu spadła do zaledwie 2% . Dlatego też, przy tak niskich temperaturach, nawet niewielkie wahania mogą negatywnie wpłynąć na przebieg procesu deamonifikacji. Gdy proporcja C/N w dopływie wzrosła z 1 do 2, skuteczność usuwania azotu i ChZT wzrosła odpowiednio z 75 do 81% oraz z 60 do 76% , chociaż zaobserwowano przy tym spadek wartości AUR. Przy wyższej proporcji C/N = 3, efektywność usuwania azotu wynosiła zaledwie 15% . Jednak zmniejszenie wartości R z 3 do 2 pomogło przywrócić wysoką efektywność usuwania azotu (91%). Natomiast dalsze zmniejszenie wartości R do 1 (3/3 min wyłącz./włącz.)

spowodowało znaczną akumulację $\text{NO}_3\text{-N}$ (19%) z powodu niewystarczającej aktywności bakterii heterotroficznych. W przypadku zwiększonych proporcji C/N, przywrócenie wysokiej efektywności usuwania azotu było więc możliwe dzięki zmniejszeniu wartości R. Podstawowym warunkiem wdrożenia deamonifikacji w oczyszczalniach ścieków jest zastosowanie cyklu naprzemiennego napowietrzania przy niskim stężeniu tlenu. Te parametry technologiczne powinny być z kolei dostosowane do sezonowych wahań temperatury (w ciągu głównym).